

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228534  
 (43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl. C07C381/12  
 C09K 9/02  
 G03F 7/004

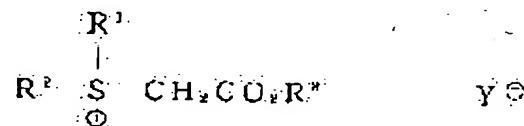
(21)Application number : 10-029846 (71)Applicant : SANWA CHEMICAL KK.  
 (22)Date of filing : 12.02.1998 (72)Inventor : ITOU MAKIYA  
 NAKAMORI SHIGETO

## (54) NEW SULFONIUM SALT COMPOUND HAVING OXYCARBONYLMETHYL GROUP

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound having ≤ 200 nm maximum absorption wavelength and a low molar absorption coefficient, good in solubility in solvents and useful as a component of chemical amplification type resist materials suitable for fine processing techniques.

SOLUTION: This novel sulfonium salt compound having oxycarbonylmethyl groups is a compound having one or more of oxycarbonylmethyl groups expressed by the formula (Y- is a counterion; R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each a substituent containing no N atoms or a cyclic structure containing S atoms; R<sub>3</sub> is H, a 1-10C hydrocarbon residue, an alkoxyethyl or the like), e.g. cyclohexyl (2-norbornyl) (methoxycarbonylmethyl) sulfonium trifluoromethanesulfonate, etc. The said compound is obtained, e.g. by adding an excess amount of a halogenated alkyl to a nitromethane solution of a sulfide derivative and reacting them, then, adding a solution of an organic acid silver salt dissolved in nitromethane and reacting the salt.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
  2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
  3. In the drawings, any words are not translated.

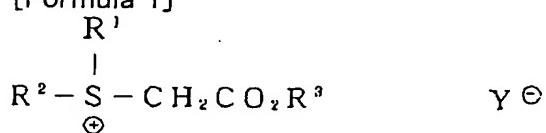
---

**CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] The sulfonium salt compound containing one or more oxy-carbonylmethyl machines shown by the general formula (I) of following [-ized 1].

[Formula 1]



(Y- may be a counter ion among a formula and the cyclic structure which may differ by the substituent which does not contain a nitrogen atom even if the same, and contains a sulfur atom is sufficient as R1 and R2.) Moreover, R3 is the shape of a hydrogen atom and a straight chain of carbon numbers 1-10, the letter of branching or a bridging cyclic-hydrocarbon machine, an alkoxy methyl group, a tetrahydropyran-2-IRU machine, and a substitution aromatic-hydrocarbon machine.

[Claim 2] Y- the counter ion come out of and expressed -- CF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub> F<sub>5</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>3</sub> F<sub>7</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, or PF<sub>6</sub><sup>-</sup> it is -- sulfonium salt compound according to claim 1

[Claim 3] The photo-oxide generating agent characterized by the bird clapper from a sulfonium salt compound according to claim 1 or 2.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a new sulfonium salt compound suitable as a sensitization agent (photo-oxide generating agent) of the resist material which makes exposure light an ArF excimer laser with a wavelength of 193nm in detail about the new sulfonium salt compound useful as a component of chemistry amplification type resist material suitable for ultra-fine processing technology.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a resist material used for ultra-fine processing technology, to be high resolution and high sensitivity are demanded. The method of using the light of short wavelength 220nm or less, such as an ArF excimer laser with a wavelength of 193nm, as an exposure light used in the case of pattern formation as a method of planning high resolution of resist material is proposed. Moreover, development of the chemistry amplification type resist material which used the photo-oxide generating agent as a sensitization agent is performed as a method of attaining high sensitivity-ization of resist material. The photo-oxide generating agent used for this chemistry amplification type resist material as a sensitization agent is the matter which generates an acid by optical irradiation, and makes the chemical change of the photopolymer of resist material amplify in catalytic reaction with this acid.

[0003] And the alkyl sulfonium salt compound is indicated by JP,8-27102,A as a photo-oxide generating agent used for the chemistry amplification type resist material which makes exposure light light with a wavelength of 220nm or less.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although an alkyl sulfonium salt compound given in JP,8-27102,A has high transparency in a 180-220nm wavelength field and has quantity light reactivity, its solubility over a solvent may not satisfy it rather than is enough.

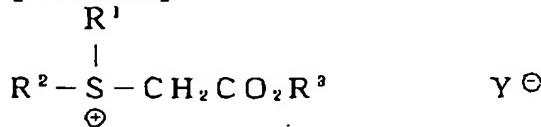
[0005] Therefore, by 200nm or less, a molar extinction coefficient is low (102 order), and the purpose of this invention has the good solubility over a solvent, and the maximum absorption wavelength is to offer a new sulfonium salt compound suitable as a sensitization agent (photo-oxide generating agent) of the resist material which makes exposure light the ArF excimer laser which is especially the wavelength of 193nm.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention persons did the knowledge of the new sulfonium salt compound which has an alkoxy carbonylmethyl machine being what attains the above-mentioned purpose, as a result of inquiring wholeheartedly. this invention was made based on the above-mentioned knowledge, and offers the sulfonium salt compound containing one or more oxy-carbonylmethyl machines shown with the (general formula I) [above [the same as the general formula (I) of-izing 1]] of following [-ized 2].

[0007]

[Formula 2]



[0008] (Y- may be a counter ion among a formula and the cyclic structure which may differ by the

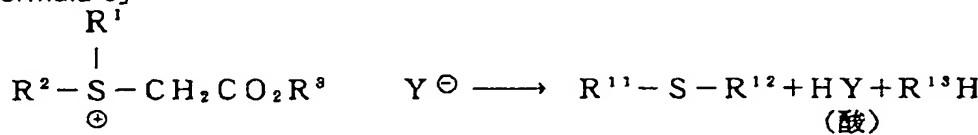
substituent which does not contain a nitrogen atom even if the same, and contains a sulfur atom is sufficient as R1 and R2.) Moreover, R3 is the shape of a hydrogen atom and a straight chain of carbon numbers 1–10, the letter of branching or a bridging cyclic–hydrocarbon machine, an alkoxy methyl group, a tetrahydropyran–2–IRU machine, and a substitution aromatic–hydrocarbon machine.

[0009]

[Function] If the sulfonium salt compound of this invention is exposed with the light of short wavelength, such as a 193nm ArF excimer laser, it generates an acid according to the formula shown in following [-ized 3], and can amplify the chemical change of the photopolymer of resist material in catalytic reaction with this acid.

[0010]

[Formula 3]



(式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>はR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及び–CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>の何れかあるいはそれに関連した残基である。)

[0011]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the sulfonium salt compound of this invention is explained in full detail. R1 in the above-mentioned general formula (I) And R2 As “the substituent which does not contain a nitrogen atom” expressed A cyclohexyl machine, a norbornyl group, a cyclopentylic group, an adamantyl machine, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl machine, n-butyl, a sec-butyl, t-butyl, n-pentyl machine, an oxocyclohexyl machine, an oxo cyclopentylic group, a phenyl group, a thienyl group, a toluyl machine, a naphthyl group, a methoxyphenyl machine, a benzyl, etc. are mentioned. R1 [ moreover, ] And R2 –CH<sub>2</sub> CO two R3 you may be .

[0012] Moreover, R3 in the above-mentioned general formula (I) As the shape of a straight chain, the letter of branching, or bridging cyclic–hydrocarbon machine of the carbon numbers 1–10 expressed. \*\*, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl machine, n-butyl, A sec-butyl, t-butyl, n-pentyl machine, a cyclopentylic group, n-hexyl machine, a cyclohexyl machine, n-heptyl machine, a cycloheptyl machine, n-octyl machine, n-nonyl machine, n-deca nil machine, a norbornyl group, an adamantyl machine, etc. are mentioned, and it is R3. As a substitution aromatic–hydrocarbon machine with which it is expressed A p-alkoxy benzyl, a triphenylmethyl machine, a phenyl group, a naphthyl group, a toluyl machine, etc. are mentioned, in addition the tetrahydropyran–2–IRU machine which is an acid unstable machine, an ethoxy ethyl group, an ethoxy methyl group, a methoxy ethyl group, etc. are mentioned. Above R3 As a basis expressed, a methyl group, an ethyl group, t-butyl, a norbornyl group, a tetrahydropyran–2–IRU machine, and an ethoxy ethyl group are desirable.

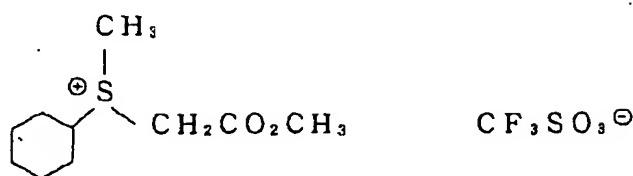
[0013] moreover, Y– in the above-mentioned general formula (I) as the counter ion expressed — CF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub>–, C<sub>2</sub> F<sub>5</sub> SO<sub>3</sub>–, C<sub>3</sub> F<sub>7</sub> SO<sub>3</sub>–, C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> SO<sub>3</sub>–, BF<sub>4</sub>–, AsF<sub>6</sub>–, SbF<sub>6</sub>–, and PF<sub>6</sub>– etc. — it is mentioned

[0014] Therefore, as a typical compound of the sulfonium salt compound of this invention, sulfonium salt compound A-P shown in following [-ized 4]– [-izing 9] is illustrated.

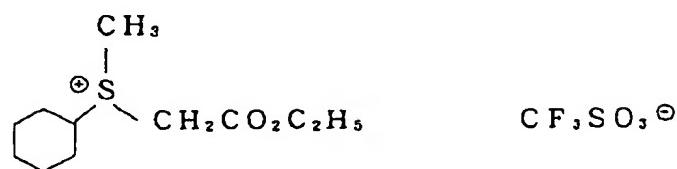
[0015]

[Formula 4]

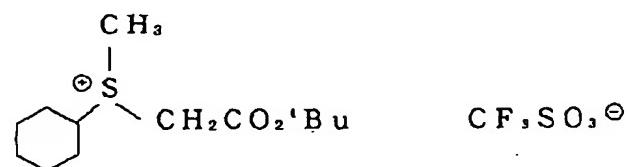
A シクロヘキシリルメチル(メトキシカルボニルメチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート



B シクロヘキシリルメチル(エトキシカルボニルメチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート



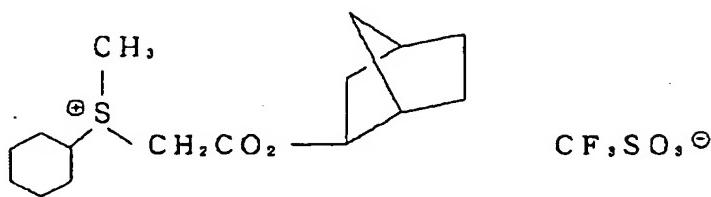
C シクロヘキシリルメチル(t-ブトキシカルボニルメチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート



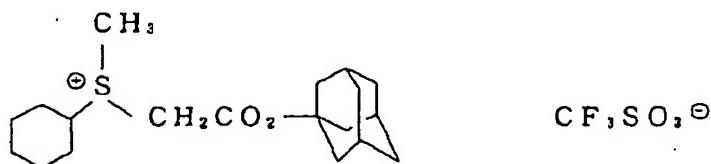
('Bu = t-ブチル基)

[0016]  
[Formula 5]

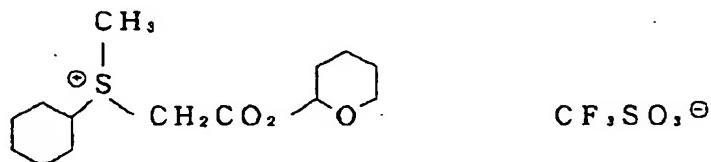
D シクロヘキシリルメチル（2-ノルボニルオキシカルボニルメチル）スルホニウム ト  
リフルオロメタンスルホナート



E シクロヘキシリルメチル（2-アダマンチルオキシカルボニルメチル）スルホニウム  
トリフルオロメタンスルホナート

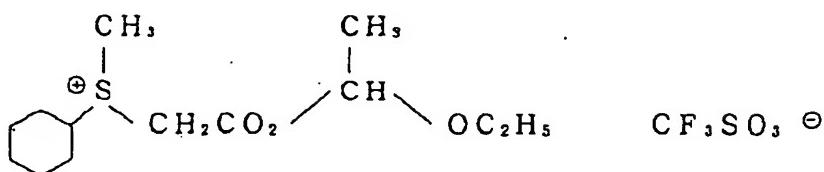


F シクロヘキシリルメチル（テトラヒドロピラン-2-イルオキシカルボニルメチル）ス  
ルホニウム トリフルオロメタンスルホナート

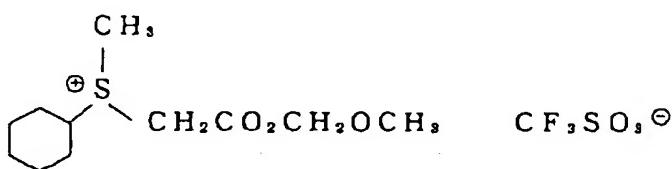


[0017]  
[Formula 6]

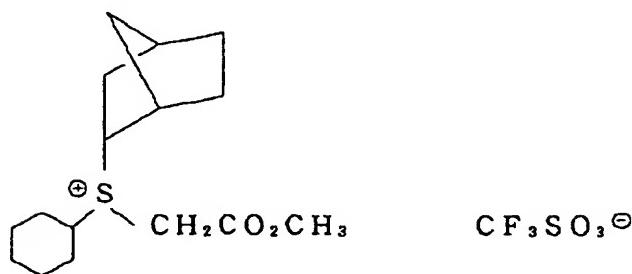
G シクロヘキシリルメチル(エトキシエトキシカルボニルメチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート



H シクロヘキシリルメチル(メトキシメトキシカルボニルメチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート

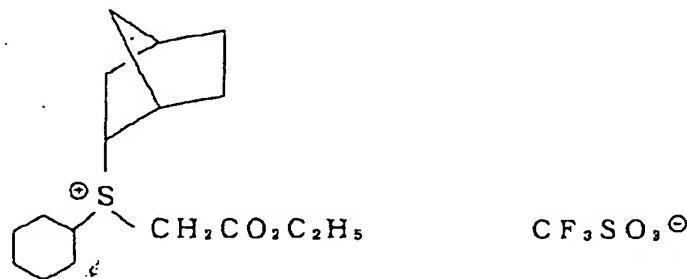


I シクロヘキシリル(2-ノルボニル)(メトキシカルボニルメチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート

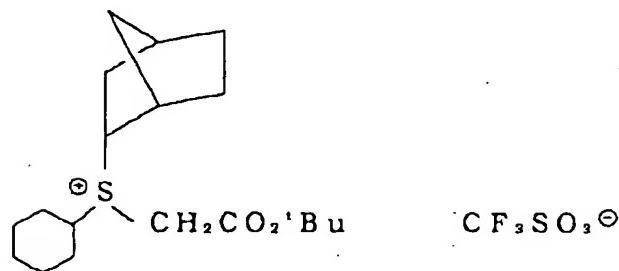


[0018]  
[Formula 7]

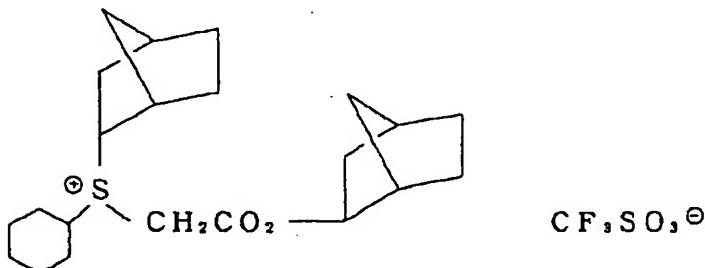
J シクロヘキシル(2-ノルボニル)(エトキシカルボニルメチル)スルホニウム ト  
リフルオロメタンスルホナート



K シクロヘキシル(2-ノルボニル)(t-ブロキシカルボニルメチル)スルホニウム  
トリフルオロメタンスルホナート

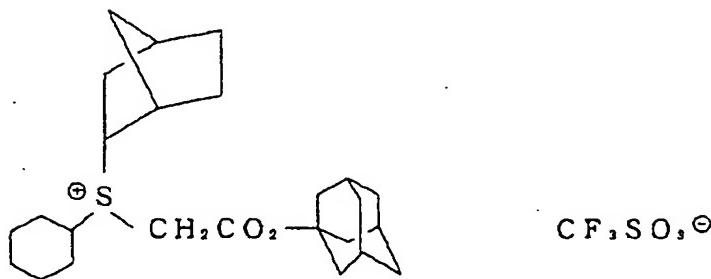


L シクロヘキシル(2-ノルボニル)(2-ノルボニルオキシカルボニルメチル)スル  
ホニウム トリフルオロメタンスルホナート

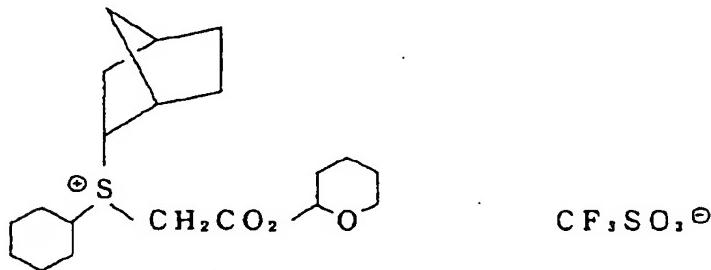


[0019]  
[Formula 8]

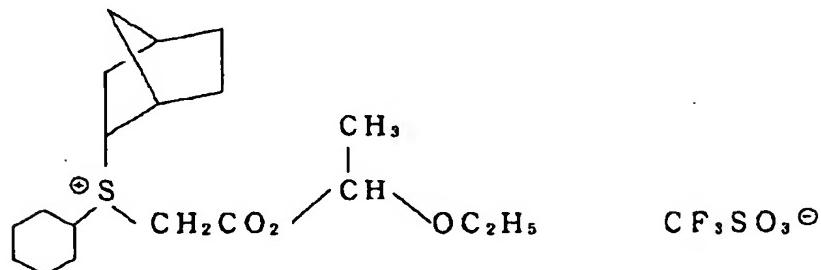
M シクロヘキシル (2-ノルボニル) (2-アダマンチルオキシカルボニルメチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート



N シクロヘキシル (2-ノルボニル) (テトラヒドロピラン-2-イルオキシカルボニルメチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート

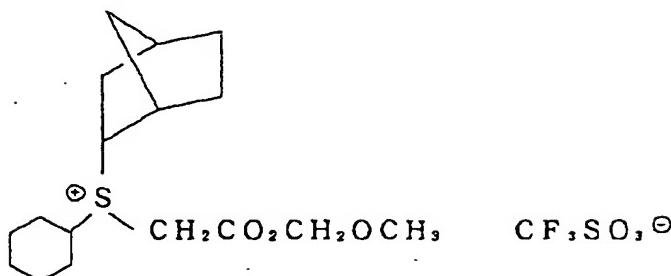


O シクロヘキシル (2-ノルボニル) (エトキシエトキシカルボニルメチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート



[0020]  
[Formula 9]

P シクロヘキシル(2-ノルボニル)(メトキシメトキシカルボニルメチル)スルホニ  
ウム トリフルオロメタシスルホナート



[0021] The sulfonium salt compound of this invention can be manufactured by the same method as the sulfonium salt compound indicated by JP,8-27102,A. Namely, R1-S-R2 or R1-S-R3 (among a formula) Or R2-S-R3 R1 and R2 And R3 the case of the above-mentioned general formula (I) -- being the same -- alkyl halide expressed with R3-X, R1-X, or R2-X (the inside of a formula and X are halogen atoms) by the nitromethane solution of the sulfide derivative expressed an excessive amount -- in addition, it is made to react Subsequently, it adds and the solution which dissolved in the nitromethane the organic-acid silver salt expressed with Ag<sup>+</sup>Y<sup>-</sup> (inside of formula and Y<sup>-</sup> is the same as the case of the above-mentioned general formula (I)) of an equimolecular amount to the sulfide unit of the above-mentioned sulfide derivative is made to react. Subsequently, the sulfonium salt compound of this invention is obtained by carrying out the silver halide which deposited a \*\* exception, and filtering the crystal which reprecipitated under notes and deposited in [ after distilling off a nitromethane ] the poor solvent.

[0022] The maximum absorption wavelength is suitable for especially the sulfonium salt compound of this invention as a sensitization agent (photo-oxide generating agent) of the resist material to which a molar extinction coefficient makes exposure light the ArF excimer laser which is the wavelength of 193nm low (102 order) by 200nm or less. Moreover, the sulfonium salt compound of this invention has the good solubility over a solvent, for example, since it dissolves in a propylene glycol monomethyl ether 40% of the weight or more and it dissolves in a methanol by 13% of the weight or more of concentration 15% of the weight or more at an ethyl lactate, it can blend with resist material by high concentration.

[0023] although the loadings change with kinds of photopolymer of resist material etc. when blending with chemistry amplification type resist material by making the sulfonium salt compound of this invention into a photo-oxide generating agent -- usually -- this photopolymer 100 weight section -- receiving -- 0.1 - 50 weight section -- desirable -- 0.5 - 25 weight section -- it is 1 - 5 weight section especially preferably

[0024] Moreover, as a photopolymer of the chemistry amplification type resist material which can blend the sulfonium salt compound of this invention, polyhydroxy styrene, a phenol novolak resin, polyacrylic ester, poly methacrylic-acid ester, etc. are mentioned, for example. Moreover, it is necessary to be the organic solvent which the sulfonium salt compound and the above-mentioned photopolymer of this invention can fully dissolve, and can form an application film with the uniform solution as a solvent used for the above-mentioned chemistry amplification type resist material for example, and a methanol, a propylene glycol monomethyl ether, an ethyl lactate, a propylene-glycol wood ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, 2-butanone, a methyl isobutyl ketone, a methyl cellosolve, ethylcellosolve, ethylcellosolve acetate, etc. are mentioned. Moreover, a surfactant, coloring matter, a stabilizer, an application nature improvement agent, a color, a cross linking agent, a dissolution inhibitor, an optical irregular reflection inhibitor, a sensitizer, etc. can be blended with the above-mentioned chemistry amplification type resist material if needed besides the indispensable constituent of the sulfonium salt compound of this invention, the above-mentioned photopolymer, and the above-mentioned solvent.

[0025] Moreover, as a developer in the case of forming a detailed pattern using the chemistry amplification type resist material which blended the sulfonium salt compound of this invention, tetramethylammonium hydroxide solution, potassium-hydroxide solution, sodium-hydroxide solution, etc. can be used.

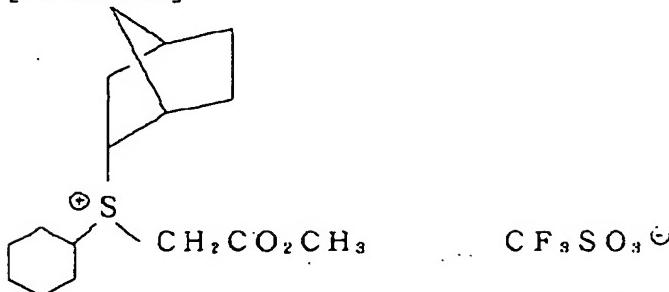
[0026]

[Example] Next, although an example explains this invention in more detail, this invention is not restricted at all by these examples.

[0027] [Example 1]

Cyclohexyl (2-NORUBONIRU) (methoxy carbonylmethyl) sulfonium Composition of a trifluoromethane sulfonate. [0028]

[Formula 10]



[0029] Cyclohexane thiol 116g (1.0 mols) and 119g (1.1 mols) of monochloro methyl acetate were mixed to 200ml of ethyl acetate with the 4 mouth flask (for 500ml). It is on a water bath, this was agitated, and triethylamine 101g (1.0 mols) was dropped using the dropping funnel. After the dropping end, it is on a water bath, and agitated for 2 hours, the triethylamine hydrochloride which deposited was carried out the \*\* exception, and ethyl acetate was distilled off. 125g of cyclohexyl sulfenyl methyl acetate was obtained by carrying out vacuum distillation of this (bp93–95 degree C/3mmHg, 66% of yield). Next, 18.8g (0.1 mols) of cyclohexyl sulfenyl methyl acetate, 2-BUROMO norbornane 19.25g (0.11 mols), and nitromethane 200ml were taught to the 4 mouth flask (for 2l.), and it agitated at the room temperature. What dissolved 25.7g (0.1 mols) of trifluoromethane sulfonic-acid silver in nitromethane 1300ml was gradually dropped at this using the dropping funnel. At the room temperature, precipitation of the depositing silver bromide was carried out the \*\* exception after 3-hour churning, and the nitromethane was distilled off. 60ml of ethyl acetate was made to carry out the heating dissolution of the residue, and it cooled on the ice bath. When becoming about 10 degrees C, the crystalline nucleus of a minute amount was put in, the crystal which agitated for 2 hours and deposited at 0 more degree C was filtered, and 24.5g (56%) of white crystals was obtained.

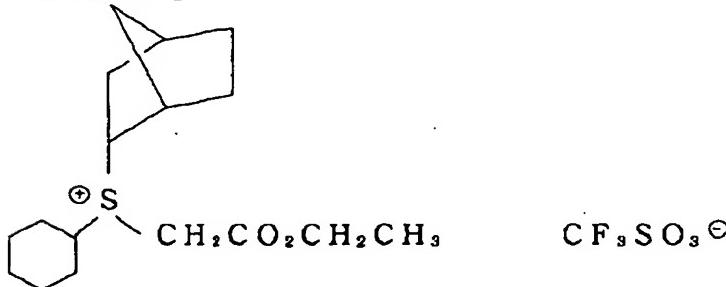
– melting point: -- 89–91 degree C and decomposition start temperature: -- 123 degree C and 1 H-NMR (DMSO-D6, internal-standard matter:tetramethylsilane):delta(ppm)0.95–2.70 (m, 22H), and 3.43 (s, 2H) and 3.88 (s, 3H)

– IR (a KBr tablet, cm<sup>-1</sup>) 3050–2840 (nuC-H), 1750 (nuC=O), 1258 (nuC-F), 1150, 1027 (nuS=O)

[0030] [Example 2]

Cyclohexyl (2-NORUBONIRU) (ethoxy carbonylmethyl) sulfonium Composition of a trifluoromethane sulfonate. [0031]

[Formula 11]



[0032] It replaced with 119g (1.1 mols) of monochloro methyl acetate, and compounded like the example 1 except having used 135g (1.1 mols) of ethyl chloroacetates.

– Yield : 24.7g (55%)

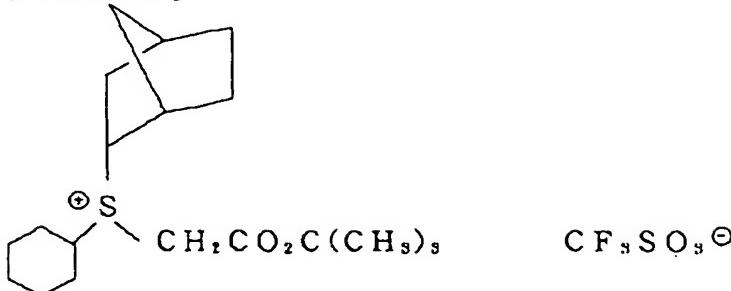
– melting point: -- 87–88 degree C and decomposition start temperature: -- 122 degree C and 1 H-NMR (DMSO-D6, internal-standard matter:tetramethylsilane):delta(ppm)0.96–2.71 (m, 25H), and 3.47 (s, 2H) and 4.02 (q, 2H)

– IR (a KBr tablet, cm<sup>-1</sup>) 3050–2850 (nuC-H), 1745 (nuC=O), 1260 (nuC-F), 1148, 1030 (nuS=O)

[0033] [Example 3]

Cyclohexyl (2-NORUBONIRU) (t-butoxy carbonylmethyl) sulfonium Composition of a trifluoromethane

sulfonate. [0034]  
[Formula 12]



[0035] It replaced with 119g (1.1 mols) of monochloro methyl acetate, and compounded like the example 1 except having used 166g (1.1 mols) of tert butyl chloroacetate.

- Yield : 28.4g (60%)

- melting point: -- 92-93 degree C and decomposition start temperature: -- 127 degree C and 1 H-NMR (DMSO-D6, internal-standard matter:tetramethylsilane):delta(ppm)0.96- 2.72 (m, 31H) and 3.51 (s, 2H)

- IR (a KBr tablet, cm<sup>-1</sup>) 3060-2845 (nuC-H), 1750 (nuC=O), 1250 (nuC-F), 1145, 1020 (nuS=O)

[0036] 0.25g of sulfonium salt compounds obtained in <measurement of permeability of resin film of sulfonium salt compound content> [example 4] poly (methyl methacrylate) (Aldrich chemical company company make, average molecular weight 12,000) 5g and the example 1 was dissolved in 2-butanone 20g, and it filtered by the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures. The rotation application of the obtained filtrate was carried out on the quartz substrate, baking was performed for 6 minutes at 80 degrees C on the hot plate, and the thin film of about 1 micrometer of thickness was obtained. The permeability in the wavelength of 193nm of this thin film was measured using the ultraviolet spectrophotometer. Moreover, operation with the same said of the sulfonium salt compound obtained in the examples 2 and 3 was performed, and permeability was measured. The permeability of the thin film prepared with each sulfonium salt compound is shown in following [table 1].

[0037]

[Table 1]

193 nmの透過率

スルホニウム塩化合物	透過率 (%)
実施例 1	67.3
実施例 2	65.5
実施例 3	65.7

[0038] As a result of this example, as the sulfonium salt compound of examples 1-3 was shown above [Table 1], it was shown that there is sufficient transparency, and it was shown that it is effective as a chemistry amplification type resist material for lithography which is the wavelength of 193nm.

[0039] [Example 5] Using the solution prepared like the example 4, the quartz substrate was changed to the 3 inch silicon wafer, and the same thin film as an example 4 was obtained. Light with a wavelength of 193nm was irradiated at this thin film. According to the method indicated by 48 Analytical Chemistry (Analytical Chemistry) (No. 2), the 450th term - 451 term (1976), the thin film was dissolved in the acetonitrile after irradiation, in addition to the acetonitrile solution which contains the sodium salt of a tetrapod bromophenol blue for the solution, the visible absorption spectrum was measured, and the fixed quantity of the amount of the acid generated from change with an absorbance of 619nm was carried out. The acid yield of the sulfonium salt compound of examples 1-3 is shown in following [table 2].

[0040]

[Table 2]

## 酸発生量

スルホニウム塩化合物	酸発生量(nmol)
実施例 1	3 1
実施例 2	2 9
実施例 3	3 2

[0041] As shown above [Table 2], it was shown that each sulfonium salt compound of examples 1-3 is effective as a photo-oxide generating agent.

[0042]

[Effect of the Invention] The maximum absorption wavelength is suitable for the sulfonium salt compound of this invention as a sensitization agent (photo-oxide generating agent) of the resist material which makes exposure light the ArF excimer laser which a molar extinction coefficient is low (102 order), and the solubility over a solvent is good and is especially the wavelength of 193nm by 200nm or less.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-228534

(43)公開日 平成11年(1999)8月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 07 C 381/12

C 09 K 9/02

G 03 F 7/004

識別記号

503

F I

C 07 C 381/12

C 09 K 9/02

G 03 F 7/004

B

503 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平10-29846

(22)出願日

平成10年(1998)2月12日

(71)出願人 000144566

株式会社三和ケミカル

東京都千代田区神田錦町1丁目8番地

(72)発明者 伊藤 牧八

神奈川県平塚市田村6520番地 株式会社三  
和ケミカル平塚事業所内

(72)発明者 仲森 成人

神奈川県平塚市田村6520番地 株式会社三  
和ケミカル平塚事業所内

(74)代理人 弁理士 羽鳥 修

(54)【発明の名称】 オキシカルボニルメチル基を有する新規なスルホニウム塩化合物

(57)【要約】

【課題】 最大吸収波長が200nm以下でモル吸光係数が低く(10<sup>2</sup>オーダー)、且つ溶剤に対する溶解性が良く、特に波長193nmのArFエキシマレーザーを露光光とするレジスト材料の感光剤(光酸発生剤)として好適な新規スルホニウム塩化合物を提供すること。

【解決手段】 下記【化1】の一般式(I)で示される、オキシカルボニルメチル基を一つ以上含むスルホニウム塩化合物。

【化1】



(式中、Y<sup>-</sup>は対イオンであり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は窒素原子を含まない置換基で同一でも異なっていても良く、また硫黄原子を含む環状構造でも良い。また、R<sup>3</sup>は水素原子、炭素数1から10の直鎖状、分岐状あるいは橋かけ環式炭化水素基、アルコキシメチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、置換芳香族炭化水素基である。)

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記〔化1〕の一般式(I)で示される、オキシカルボニルメチル基を一つ以上含むスルホニウム塩化合物。

## 〔化1〕



(式中、 $Y^\ominus$ は対イオンであり、 $R^1$ 及び $R^2$ は窒素原子を含まない置換基で同一でも異なっていても良く、また硫黄原子を含む環状構造でも良い。また、 $R^3$ は水素原子、炭素数1から10の直鎖状、分岐状あるいは橋かけ環式炭化水素基、アルコキシメチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、置換芳香族炭化水素基である。)

【請求項2】  $Y^\ominus$ で表される対イオンが $CF_3 SO_3^-$ 、 $C_2 F_5 SO_3^-$ 、 $C_3 F_7 SO_3^-$ 、 $C_4 F_9 SO_3^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ あるいは $PF_6^-$ である請求項1記載のスルホニウム塩化合物。

【請求項3】 請求項1又は2記載のスルホニウム塩化合物よりなることを特徴とする光酸発生剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 〔0001〕

【発明の属する技術分野】 本発明は、微細加工技術に適した化学增幅型レジスト材料の成分として有用な新規スルホニウム塩化合物に関するものであり、詳しくは、波長193nmのArFエキシマレーザーを露光光とするレジスト材料の感光剤(光酸発生剤)として好適な新規スルホニウム塩化合物に関する。

## 〔0002〕

【従来の技術】 微細加工技術に用いられるレジスト材料としては、高解像度及び高感度であることが要求される。レジスト材料の高解像度を図る方法として、パターン形成の際に使用される露光光として波長193nmのArFエキシマレーザー等の220nm以下の短波長の光を利用する方法が提案されている。また、レジスト材料の高感度化を達成する方法として、感光剤として光酸発生剤を利用した化学增幅型レジスト材料の開発が行われている。この化学增幅型レジスト材料に感光剤として利用される光酸発生剤は、光照射により酸を発生する物質で、この酸によりレジスト材料の感光性樹脂の化学変化を触媒反応的に増幅させるものである。

【0003】 そして、特開平8-27102号公報には、220nm以下の波長の光を露光光とする化学增幅

2

型レジスト材料に用いられる光酸発生剤として、アルキルスルホニウム塩化合物が記載されている。

## 〔0004〕

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特開平8-27102号公報に記載のアルキルスルホニウム塩化合物は、180~220nmの波長領域において高透明性を有し、且つ高光反応性を有するものの、溶剤に対する溶解性が充分ではなく、満足し得るものではない。

〔0005〕 従って、本発明の目的は、最大吸収波長が200nm以下でモル吸光係数が低く(10<sup>2</sup>オーダー)、且つ溶剤に対する溶解性が良く、特に波長193nmのArFエキシマレーザーを露光光とするレジスト材料の感光剤(光酸発生剤)として好適な新規スルホニウム塩化合物を提供することにある。

## 〔0006〕

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究した結果、アルコキシカルボニルメチル基を有する新規スルホニウム塩化合物が上記目的を達成するものであることを知見した。本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、下記〔化2〕の一般式(I)〔前記〔化1〕の一般式(I)と同じ〕で示される、オキシカルボニルメチル基を一つ以上含むスルホニウム塩化合物を提供するものである。

## 〔0007〕

## 〔化2〕



〔0008〕 (式中、 $Y^\ominus$ は対イオンであり、 $R^1$ 及び $R^2$ は窒素原子を含まない置換基で同一でも異なっていても良く、また硫黄原子を含む環状構造でも良い。また、 $R^3$ は水素原子、炭素数1から10の直鎖状、分岐状あるいは橋かけ環式炭化水素基、アルコキシメチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、置換芳香族炭化水素基である。)

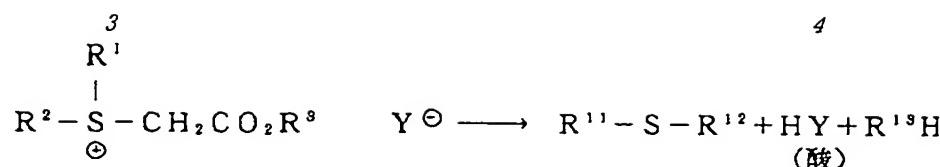
## 〔0009〕

【作用】 本発明のスルホニウム塩化合物は、193nmのArFエキシマレーザー等の短波長の光で露光すると、下記〔化3〕に示す式に従って酸を発生し、この酸によりレジスト材料の感光性樹脂の化学変化を触媒反応的に増幅し得る。

## 〔0010〕

## 〔化3〕

(3)



(式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>はR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及び-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>の何れかあるいはそれに関連した残基である。)

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明のスルホニウム塩化合物について詳述する。上記一般式(I)中のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で表される「窒素原子を含まない置換基」としては、シクロヘキシル基、ノルボニル基、シクロペンチル基、アダマンチル基、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、オキソシクロヘキシル基、オキソシクロペンチル基、フェニル基、チエニル基、トルイル基、ナフチル基、メトキシフェニル基、ベンジル基などが挙げられる。また、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>であっても良い。

【0012】また、上記一般式(I)中のR<sup>3</sup>で表される炭素数1から10の直鎖状、分岐状あるいは橋かけ環式炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、シクロヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル

基、n-デカニル基、ノルボニル基、アダマンチル基などが挙げられ、また、R<sup>3</sup>で表される置換芳香族炭化水素基としては、p-アルコキシベンジル基、トリフェニルメチル基、フェニル基、ナフチル基、トルイル基などが挙げられ、この他に酸不安定基であるテトラヒドロピラン-2-イル基、エトキシエチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基などが挙げられる。上記R<sup>3</sup>で表される基としては、メチル基、エチル基、t-ブチル基、ノルボニル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、エトキシエチル基が好ましい。

【0013】また、上記一般式(I)中のY<sup>-</sup>で表される対イオンとしては、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>などが挙げられる。

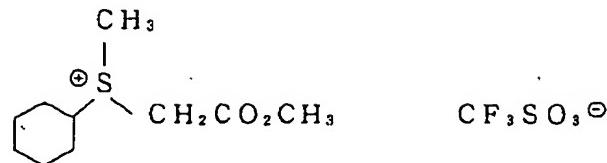
【0014】従つて、本発明のスルホニウム塩化合物の代表的な化合物としては、下記【化4】～【化9】に示すスルホニウム塩化合物A～Pなどが例示される。

## 【0015】

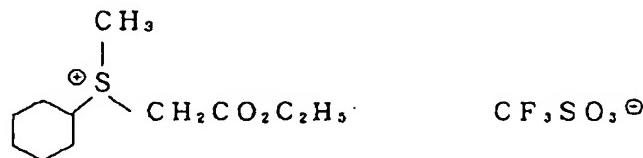
## 【化4】

(4)

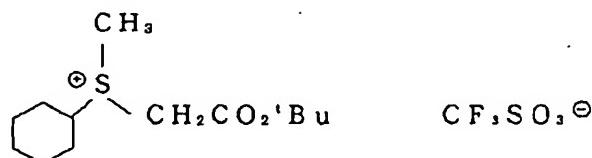
- <sup>5</sup>  
A シクロヘキシルメチル(メトキシカルボニルメチル)スルホニウム <sup>6</sup>トリフルオロメタンスルホナート



- B シクロヘキシルメチル(エトキシカルボニルメチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート



- C シクロヘキシルメチル(t-ブトキシカルボニルメチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート



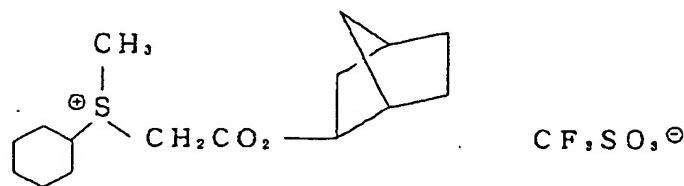
(Bu = t-ブチル基)

【0016】

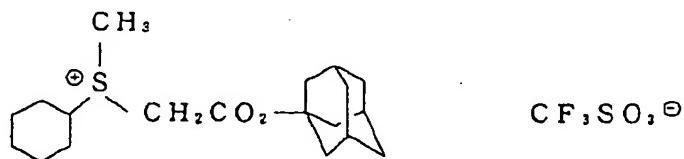
【化5】

(5)

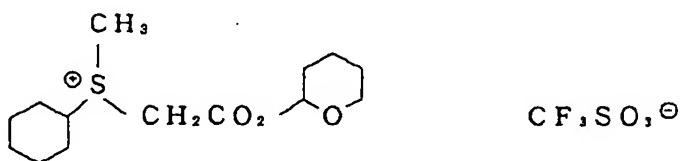
- D シクロヘキシルメチル (2-ノルボニルオキシカルボニルメチル) スルホニウム ト  
リフルオロメタンスルホナート



- E シクロヘキシルメチル (2-アダマンテルオキシカルボニルメチル) スルホニウム ト  
リフルオロメタンスルホナート



- F シクロヘキシルメチル (テトラヒドロピラン-2-イルオキシカルボニルメチル) ス  
ルホニウム トリフルオロメタンスルホナート

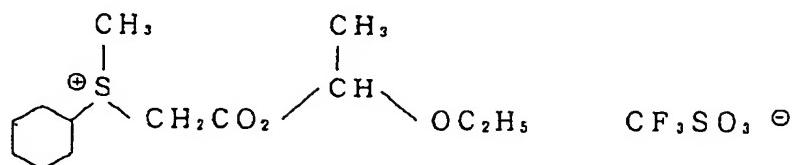


【0017】

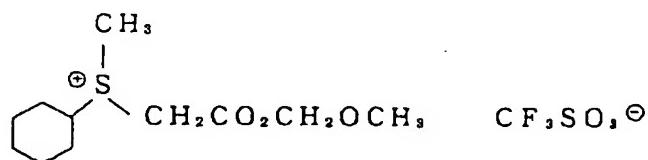
【化6】

(6)

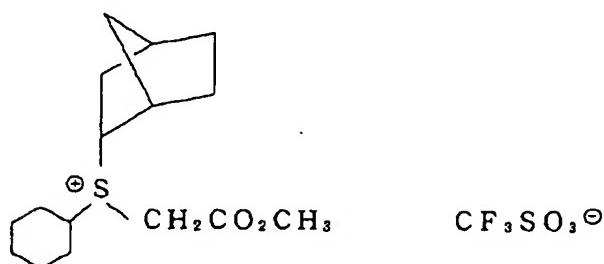
G シクロヘキシルメチル (エトキシエトキシカルボニルメチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート



H シクロヘキシルメチル (メトキシメトキシカルボニルメチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート



I シクロヘキシル (2-ノルボニル) (メトキシカルボニルメチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート

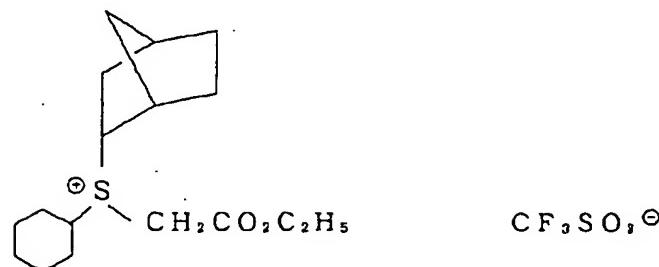


【0018】

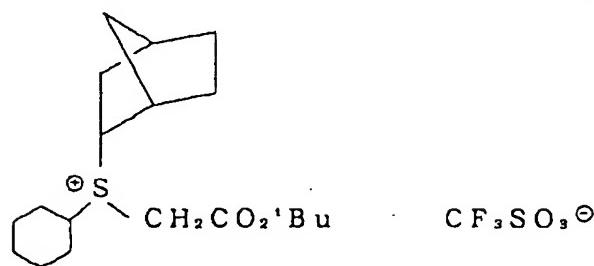
【化7】

(7)

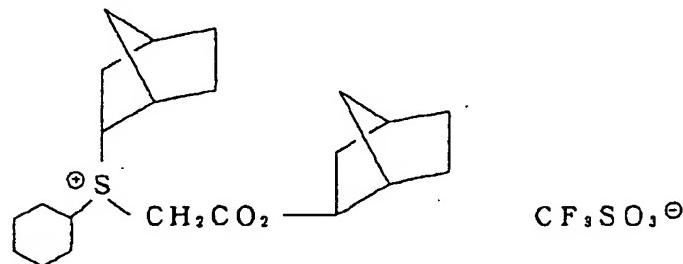
J シクロヘキシル(2-ノルボニル) (エトキシカルボニルメチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート 11 12



K シクロヘキシル(2-ノルボニル)(t-ブトキシカルボニルメチル)スルホニウム  
トリフルオロメタシスルホナート



L シクロヘキシル(2-ノルボニル)(2-ノルボニルオキシカルボニルメチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート

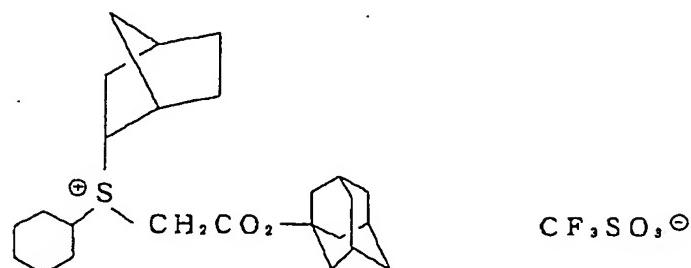


[0019]

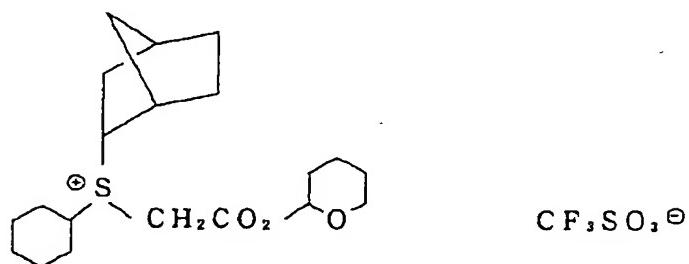
【化8】

(8)

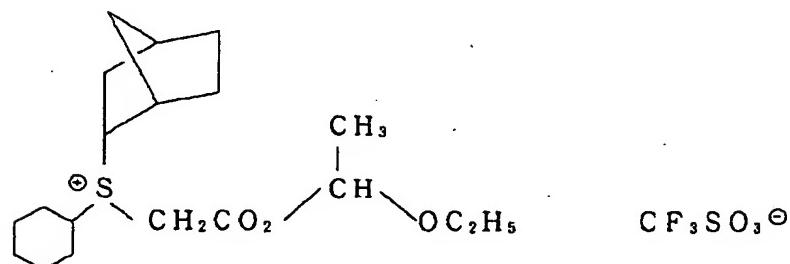
- M <sup>13</sup> シクロヘキシリル (2-ノルボニル) (2-アダマンチルオキシカルボニルメチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート



- N シクロヘキシリル (2-ノルボニル) (テトラヒドロピラン-2-イルオキシカルボニルメチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート



- O シクロヘキシリル (2-ノルボニル) (エトキシエトキシカルボニルメチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート



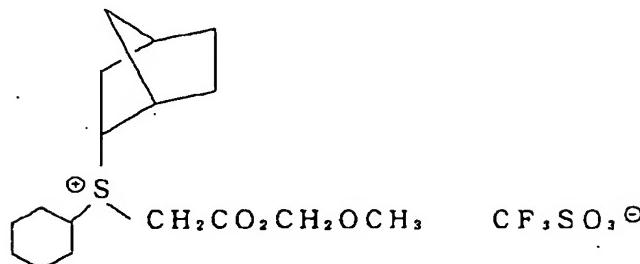
【0020】

【化9】

(9)

15

P・シクロヘキシル(2-ノルボニル)(メトキシメトキシカルボニルメチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート



16

【0021】本発明のスルホニウム塩化合物は、特開平8-27102号公報に記載されているスルホニウム塩化合物と同様な方法で製造することができる。即ち、例えば、 $R^1-S-R^2$ 又は $R^2-S-R^3$ 又は $R^1-S-R^3$ （式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は上記一般式（I）の場合と同じ）で表されるスルフィド誘導体のニトロメタン溶液に、 $R^3-X$ 又は $R^1-X$ 又は $R^2-X$ （式中、Xはハロゲン原子である）で表されるハロゲン化アルキルを過剰量加えて反応させる。次いで、上記スルフィド誘導体のスルフィド単位に対し等モル量の $A g^+ Y^-$ （式中、 $Y^-$ は上記一般式（I）の場合と同じ）で表される有機酸銀塩をニトロメタンに溶解した溶液を添加し、反応させる。次いで、析出したハロゲン化銀を濾別し、ニトロメタンを留去後、貧溶媒中に注下再沈し、析出した結晶を濾過することにより、本発明のスルホニウム塩化合物が得られる。

【0022】本発明のスルホニウム塩化合物は、最大吸収波長が200nm以下でモル吸光係数が低く（10<sup>2</sup>オーダー）、特に波長193nmのArFエキシマレーザーを露光光とするレジスト材料の感光剤（光酸発生剤）として好適なものである。また、本発明のスルホニウム塩化合物は、溶剤に対する溶解性が良く、例えばメタノールに40重量%以上、プロピレングリコールモノメチルエーテルに15重量%以上、乳酸エチルに13重量%以上の濃度で溶解するので、レジスト材料に高濃度で配合し得る。

【0023】本発明のスルホニウム塩化合物を光酸発生剤として化学增幅型レジスト材料に配合する場合、その配合量は、レジスト材料の感光性樹脂の種類などによつても異なるが、通常、該感光性樹脂100重量部に対し0.1～50重量部、好ましくは0.5～25重量部、特に好ましくは1～5重量部である。

【0024】また、本発明のスルホニウム塩化合物を配合し得る化学增幅型レジスト材料の感光性樹脂として

は、例えば、ポリヒドロキシスチレン、フェノールノボラック樹脂、ポリアクリル酸エステル、ポリメタアクリル酸エステルなどが挙げられる。また、上記化学增幅型レジスト材料に用いられる溶媒としては、本発明のスルホニウム塩化合物及び上記感光性樹脂が充分に溶解し且つその溶液が均一な塗布膜を形成可能な有機溶媒である必要があり、例えば、メタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテートなどが挙げられる。また、上記化学增幅型レジスト材料には、本発明のスルホニウム塩化合物、上記感光性樹脂及び上記溶媒の必須構成成分の他、必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料、架橋剤、溶解抑制剤、光乱反射防止剤、増感剤などを配合することができる。

【0025】また、本発明のスルホニウム塩化合物を配合した化学增幅型レジスト材料を用いて微細パターンの形成を行う場合の現像剤としては、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などを用いることができる。

【0026】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

【0027】【実施例1】

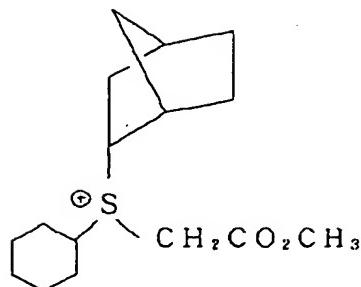
シクロヘキシル(2-ノルボニル)(メトキシカルボニルメチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートの合成

【0028】

【化10】

(10)

17



18



【0029】四つロフラスコ(500ml用)でシクロヘキサンチオール116g(1.0mol)とモノクロロ酢酸メチル119g(1.1mol)を酢酸エチル200mlに混合した。これを水浴上で搅拌し、トリエチルアミン101g(1.0mol)を滴下ロートを用い滴下した。滴下終了後、水浴上で2時間搅拌し、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾別し酢酸エチルを留去した。これを減圧蒸溜することによりシクロヘキシリルスルフェニル酢酸メチルを125g得た(b.p. 93~95°C/3mmHg、収率66%)。次に、四つロフラスコ(2l用)にシクロヘキシリルスルフェニル酢酸メチル18.8g(0.1mol)と2-ブロモノルボルナン19.25g(0.11mol)とニトロメタン200mlを仕込み室温で搅拌した。これにトリフルオロメタンスルホン酸銀25.7g(0.1mol)をニトロメタン1300mlに溶解したものを滴下ロートを用い徐々に滴下した。室温で3時間搅拌後、析出した臭化銀の沈澱を濾別し、ニトロメタンを留去した。残渣を酢酸エチル60mlに加\*

\*熱溶解させ氷浴上で冷却した。10°C程度になったら微量の結晶核を入れ、さらに0°Cで2時間搅拌し析出した結晶を濾過し、白色結晶24.5g(56%)を得た。

- ・融点: 89~91°C

- ・分解開始温度: 123°C

- ・ $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-D<sub>6</sub>、内部標準物質: テトラメチルシラン): δ(ppm) 0: 9.5~2.70(m, 2H), 3.43(s, 2H), 3.88(s, 3H)

20

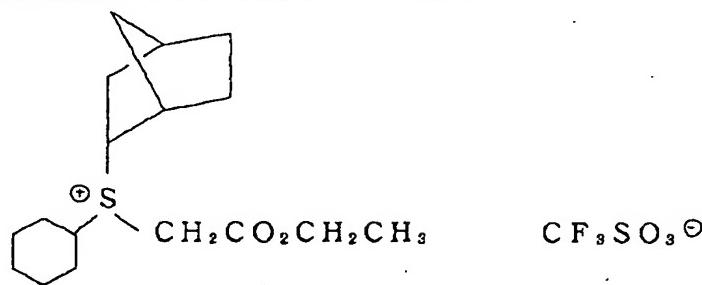
- ・IR(KBr錠剤, cm<sup>-1</sup>) 3050~2840(νC-H), 1750(νC=O), 1258(νC-F), 1150, 1027(νS=O)

【0030】[実施例2]

シクロヘキシリル(2-ノルボニル)(エトキシカルボニルメチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートの合成

【0031】

【化11】



【0032】モノクロロ酢酸メチル119g(1.1mol)に代えて、クロロ酢酸エチル135g(1.1mol)を用いた以外は、実施例1と同様にして合成した。

- ・収量: 24.7g(55%)

- ・融点: 87~88°C

- ・分解開始温度: 122°C

- ・ $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-D<sub>6</sub>、内部標準物質: テトラメチルシラン): δ(ppm) 0.96~2.71(m, 2H), 3.47(s, 2H), 4.02

(q, 2H)

40

- ・IR(KBr錠剤, cm<sup>-1</sup>) 3050~2850(νC-H), 1745(νC=O), 1260(νC-F), 1148, 1030(νS=O)

【0033】[実施例3]

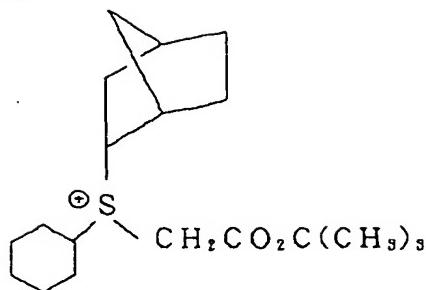
シクロヘキシリル(2-ノルボニル)(t-ブロキシカルボニルメチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートの合成

【0034】

【化12】

(11)

19



20



【0035】モノクロロ酢酸メチル 119 g (1. 1 mol) に代えて、クロロ酢酸 t-ブチル 166 g (1. 1 mol) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして合成した。

・収量: 28. 4 g (60%)

・融点: 92~93°C

・分解開始温度: 127°C

・<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>、内部標準物質: テトラメチルシラン) : δ (ppm) 0. 96~2. 72 (m, 31H)、3. 51 (s, 2H)  
・IR (KBr 錠剤, cm<sup>-1</sup>) 3060~2845 (νC-H)、1750 (νC=O)、1250 (νC-F)、1145、1020 (νS=O)

【0036】<スルホニウム塩化合物含有の樹脂膜の透過率の測定>

【実施例 4】ポリ(メチルメタクリレート) (アルドリッヂ・ケミカル・カンパニー社製、平均分子量 12, 000) 5 g と実施例 1 で得られたスルホニウム塩化合物 0. 25 g を 2-ブタノン 20 g に溶解させ、孔径 0. 2 μm のメンブレンフィルターで濾過した。得られた濾液を石英基板上に回転塗布し、ホットプレート上で 80 °C で 6 分間ペイクを行い、膜厚約 1 μm の薄膜を得た。この薄膜の波長 193 nm における透過率を紫外分光光度計を用いて測定した。また、実施例 2 及び 3 で得られたスルホニウム塩化合物についても同様の操作を行い透過率を測定した。それぞれのスルホニウム塩化合物で調製した薄膜の透過率を下記 [表 1] に示す。

【0037】

[表 1]

193 nm の透過率

スルホニウム塩化合物	透過率 (%)
実施例 1	67. 3
実施例 2	65. 5
実施例 3	65. 7

【0038】本実施例の結果、実施例 1~3 のスルホニウム塩化合物は、上記 [表 1] に示されるように充分な透明性があることが示され、波長 193 nm のリソグラフィー用の化学增幅型レジスト材料として有効であることが示された。

【0039】【実施例 5】実施例 4 と同様に調製した溶液を用い、石英基板を 3 インチシリコンウェハーに替え実施例 4 と同様の薄膜を得た。この薄膜に波長 193 nm の光を照射した。照射後、アナリティカル・ケミストリー (Analytical Chemistry) 48 卷 (2 号), 450 項~451 項 (1976 年) に記載されている方法に準じ、薄膜をアセトニトリルに溶解させ、その溶液をテトラブロモフェノールブルーのナトリウム塩を含むアセトニトリル溶液に加え、可視吸収スペクトルを測定し、619 nm の吸光度の変化から発生した酸の量を定量した。実施例 1~3 のスルホニウム塩化合物の酸発生量を下記 [表 2] に示す。

【0040】

[表 2]

酸発生量

スルホニウム塩化合物	酸発生量 (nmol)
実施例 1	31
実施例 2	29
実施例 3	32

【0041】上記 [表 2] に示されるように実施例 1~3 のスルホニウム塩化合物は、いずれも光酸発生剤として有効であることが示された。

【0042】

【発明の効果】本発明のスルホニウム塩化合物は、最大吸収波長が 200 nm 以下でモル吸光係数が低く (102 オーダー)、且つ溶剤に対する溶解性が良く、特に波長 193 nm の ArF エキシマレーザーを露光光とするレジスト材料の感光剤 (光酸発生剤) として好適なものである。